

## PRODUCTION OF LACTONES

**Publication number:** JP6107654

**Publication date:** 1994-04-19

**Inventor:** FUCHIGAMI TAKAMASA; GA TOKUKA; WAKASA NORIKO; KOGA KAZUYA; MIYAKE TAKANORI; KANO YOSHIAKI; SAITO TOSHIHIRO

**Applicant:** TOSOH CORP; SAGAMI CHEM RES

**Classification:**

**- international:** **B01J31/24; C07B61/00; C07D307/33; C07B61/00; B01J31/16; C07B61/00; C07D307/00; C07B61/00;**  
(IPC1-7): C07B61/00; C07D307/33; B01J31/24

**- European:**

**Application number:** JP19920282203 19920929

**Priority number(s):** JP19920282203 19920929

[Report a data error here](#)

### Abstract of **JP6107654**

**PURPOSE:**To provide a method for producing a lactone, especially gamma- butyrolactone in high yield under a relatively mild condition, in hydrogenation of a saturated and/or unsaturated dicarboxylic acid anhydride as the raw material. **CONSTITUTION:**This method for production of a lactone by hydrogenating a saturated and/or unsaturated dicarboxylic acid anhydride in the presence of a ruthenium-phosphine complex is characterized by the coexistence of silica in the hydrogenation.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## MACHINE PREPARED TRANSLATION OF JP 6-107654

### DETAILED DESCRIPTION

[0001]

[Industrial Application] This invention relates especially to the manufacturing method of gamma-butyrolactone about the manufacturing method of lactone. Gamma-butyrolactone is a compound useful as synthetic powder, such as a solvent and pyrrolidones.

[0002]

[Description of the Prior Art] Many proposals are made about the approach for hydrogenating the anhydride of saturation and/or partial saturation dicarboxylic acid by the liquid phase, and manufacturing lactone conventionally.

[0003] For example, the approach (U.S. Pat. No. 3,113,138 number) using the palladium catalyst supported to activated carbon, the approach (for example, JP,43-6947,B) using a nickel system catalyst, and the approach (for example, JP,58-29142,B) using a cobalt-palladium system catalyst are learned as a catalyst. Moreover, the example which performs the above-mentioned catalytic reaction using a homogeneous catalyst also being known, for example, there being an example of the hydrogenation reaction which used  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  in the U.S. Pat. No. 3,957,827 number, and making an organic amine live together for the same catalyst as a U.S. Pat. No. 4,485,246 number is indicated.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, if a succinic anhydride is used as a raw material, although gamma-butyrolactone will be comparatively obtained by high yield, the approach using the activated carbon support palladium catalyst indicated by the U.S. Pat. No. 3,113,138 number needs a two-step reaction, when a maleic anhydride is used for a raw material, and has a problem on complicated actuation in which a catalyst must be added during a reaction.

[0005] The advantage that the approach of using a nickel system catalyst and a cobalt-palladium system catalyst has comparatively cheap catalyst expense has the reaction condition of a certain thing very as cruel as 250 degrees C and 100kg/cm<sup>2</sup>G. Therefore, side reaction, such as generation of cyclic ether and a decarboxylation, advances, and the selectivity of lactone is not necessarily satisfactory.

[0006] On the other hand, although a reaction advances under comparatively mild conditions when using the ruthenium catalyst of a homogeneous system, catalytic activity will be low and a reaction will take long duration to it.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In hydrogenating saturation and/or a partial saturation dicarboxylic acid anhydride as a raw material, the purpose of this invention is under a comparatively mild condition to offer the approach of manufacturing lactone, especially gamma-butyrolactone by high yield.

[0008]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned trouble should be solved, by making a silica live together for a ruthenium catalyst, this invention persons find out that hydrogenation catalyst activity improves, and came to complete this invention.

[0009] That is, in hydrogenating the anhydride of saturation and/or partial saturation dicarboxylic acid, this invention relates to the manufacturing method of the lactone characterized by performing a hydrogenation reaction under silica coexistence under existence of a ruthenium phosphine complex compound.

[0010] This invention is explained to a detail below.

[0011] The raw material used by this invention is the anhydride of saturation and/or partial saturation dicarboxylic acid. Specifically, a maleic anhydride, a succinic anhydride, itaconic acid anhydride, an anhydrous citraconic acid, an anhydrous methyl succinic acid, an anhydrous glutaric acid, etc. are mentioned. Among these, a maleic anhydride and a succinic anhydride are more desirable, and can obtain gamma-butyrolactone by high yield in this case.

[0012] Moreover, if the dicarboxylic acid anhydride of the saturation which is these raw materials, or partial saturation has the the same hydrogenation product, it may be mixed by what kind of ratio.

[0013] The catalyst used by this invention is a ruthenium phosphine complex compound. As this ruthenium phosphine complex compound For example, a dichloro tris (triphenyl phosphine) ruthenium, a chloro tris (triphenyl phosphine) hydride ruthenium, A dichloro tetrakis (triphenyl phosphine) ruthenium, a dichloro dicarbonyl bis(triphenyl phosphine) ruthenium, A tricarbonyl bis(triphenyl phosphine) ruthenium, a chloro hydride carbonyl tris (triphenyl phosphine) ruthenium, A bis(tri-n-butyl phosphine) tricarbonyl ruthenium etc. is mentioned, and it is a dichloro tris (triphenyl phosphine) ruthenium more preferably.

[0014] These ruthenium phosphine complex compounds carry out the direct reaction of the inorganic-acid salt, the organic-acid salt or the ruthenium complex, and the organic phosphine compound of a ruthenium by the well-known approach, and can be compounded.

[0015] A ruthenium, an iodation ruthenium, a nitric-acid ruthenium, etc. are mentioned. as the inorganic-acid salt of a ruthenium -- ruthenium chloride and bromination -- as an organic-acid salt An acetic-acid ruthenium etc. is mentioned. For example, as a ruthenium complex For example, a tris (acetylacetone) ruthenium, tetra-carbonyl ruthenium acid 2 potassium, A PENTA carbonyl ruthenium, a cyclopentadienyl ruthenium, a dibromo tricarbonyl ruthenium, DOTEKA carbonyl triruthenium, a tetra-HIDORI dodecacarbonyl ruthenium, A tetra-carbonyl dihydrido ruthenium, OKUTADEKA carbonyl hexa ruthenium acid JISESIUMU, undeca carbonyl hydride

triruthenium acid tetra-phenyl phosphonium, etc. are mentioned.

[0016] It does not interfere, even if it uses what the ruthenium phosphine complex compound could add the direct organic phosphine compound, could compound it in reaction mixture, and was compounded independently beforehand in this invention.

[0017] As an organic phosphine compound used in case a ruthenium phosphine complex compound is compounded in the manufacture approach of this invention Tri-n-butyl phosphine, a tri-*t*-butyl phosphine, a tri-*n*-octyl phosphine, Thorium phosphines, such as trialkylphosphine, such as tri-cyclohexyl phosphine, and triphenyl phosphine Alkyl aryl phosphines, such as a dimethylphenyl phosphine, a diethyl phenyl phosphine, and ethyl diphenylphosphine 1 and 1-bis(diphenyl phosphino) methane, 1, 2-bis(diphenyl phosphino) ethane, 2 seat phosphines, such as 1, 3-bis(diphenyl phosphino) propane, 1, and 4-bis(diphenyl phosphino) butane, are mentioned, and these can also be used combining one sort or two sorts or more.

[0018] The 1000 mols of the amount of the organic phosphine compound used are preferably used from 0.1 in 0.5 to 100 mols to the inorganic-acid salt, organic-acid salt, or ruthenium complex of a ruthenium. Moreover, beforehand, when using the compound ruthenium phosphine complex compound, even if it adds an organic phosphine compound if needed, it is not necessary to set aside. When adding an organic phosphine compound, 1000 mols or less are preferably used in 100 mols or less.

[0019] The 100 mols of the range of 0.001 to ten mols of the concentration in reaction mixture are [ the amount of the ruthenium phosphine complex compound used mentioned above in this invention ] preferably good from 0.00001 as a ruthenium in 1l. of reaction solutions.

[0020] although there is especially no limit about the configuration of the silica used by this invention -- powder or a granularity thing -- it can be used -- surface area -- 700m<sup>2</sup>/g from 1 -- it is the range of 50 to 400m<sup>2</sup>/g preferably. It is not necessary to necessarily use the thing of a high grade about the purity of a silica, even if impurities, such as an alumina, are contained, it does not interfere at all, and 97% or more of thing is used preferably 95% or more of purity.

[0021] Although especially the amount of the silica to be used is not limited, 1 - 100 % of the weight is preferably good 0.1 to 200% of the weight to a raw material.

[0022] In the approach of this invention, a reaction is presented with the anhydride of saturation and/or partial saturation dicarboxylic acid, after making it dissolve in a solvent preferably. As a solvent, it is inactive at a hydrogenation reaction, and does not react with a raw material. Again If it does not react with the lactone which is a product, there will be especially no limit. For example, diethylether, dimethoxyethane, a jig lime, a TORIGU lime, Ether, such as tetraglyme, a tetrahydrofuran, and dioxane, A methanol, ethanol, *n*-butanol, an iso-butanol, a tert-butanol, Aliphatic hydrocarbon, such as alcohols, such as 1,4-butanediol, *n*-hexane, and a cyclohexane, Aromatic hydrocarbon, such as benzene,

toluene, ethylbenzene, a cumene, and diisopropylbenzene, Ureas, such as amides [, such as lactone, such as acidic solvents, such as an acetic acid, and gamma-butyrolactone, 2-pyrrolidone, and N-methyl pyrrolidone, ], N, N and N, N-tetramethylurea, N, and N'-dimethyl imidazo RIJION, are mentioned.

[0023] The amount of the solvent used will not be limited at all, if it is extent which a raw material dissolves in reaction temperature.

[0024] The reaction by the approach of this invention is carried out under warming and hydrogen pressurization. There is especially no limit in the reaction approach, and it does not matter whether it is the reaction approach of the liquid phase heterogeneous system of the batch process which made the silica live together, or a half-batch process or is the reaction approach of the fixed-bed pressurization circulation type filled up with the silica.

[0025] As for reaction temperature, 50-300-degree C 120-250 degrees C are usually chosen preferably. Even if it makes it high more than this, a side reaction product increases and is not desirable. Conversely, if temperature is made lower than this, it will become disadvantageous in respect of a reaction rate. moreover, the pressure of hydrogen -- usually -- 10-150kg/cm2G -- 15-120kg/cm2G is chosen preferably. With the high pressure beyond this, it is unnecessary on equipment and economy, and less than [ this ], a reaction rate becomes slow and becomes disadvantageous.

[0026] Although it is difficult to decide the range generally in order to change by the method or the reaction approach of setup, such as temperature, a pressure, and the amount of catalysts, in a batch process and a half-batch process, 1 hours or more are usually required for reaction time, and it is preferably good. [ of 1 - 16 hours ] Although it may be longer than this, a reaction is ended within the limits of this. If it is less than [ this ], a high invert ratio may not be obtained. Moreover, in a continuous system reaction, the residence time is good in 0.1 - 10 hours.

[0027]

[Example] Hereafter, although an example explains this reaction in more detail, these reactions are not these things by which example limitation is carried out.

[0028] After teaching 98mg [ of maleic anhydrides ] (1mmol), and dichloro tris (triphenyl phosphine) ruthenium 9.6mg (0.01mmol), silica (made in Devi Fuji Son; carry act -10) 36mg, and toluene 1ml to the autoclave made from stainless steel of 110ml of examples and permuting the inside of a system by it enough from hydrogen, hydrogen was pressed fit so that it might be set to 50kg/cm2G. The temperature up was carried out to 180 degrees C, carrying out heating churning, and the hydrogenation reaction was performed for 4 hours.

[0029] The autoclave was cooled to the room temperature after reaction termination, hydrogen was purged continuously, and reaction mixture was taken out. As a result of carrying out a silica a \*\* exception and gas chromatography's analyzing a filtrate, the

yield of gamma-butyrolactone was 75.5-mol% to the maleic anhydride of a raw material.

[0030] Reaction and analysis were performed like the example 1 except having not used a silica in example of comparison 1 example 1. As a result, the yield of gamma-butyrolactone was 50.7-mol% to the maleic anhydride of a raw material.

[0031] Reaction and analysis were performed like the example 1 except having used 100mg (1mmol) of succinic anhydrides as a raw material in example 2 example 1. As a result, the yield of gamma-butyrolactone was 86.7-mol% to the succinic anhydride of a raw material.

[0032] Reaction and analysis were performed like the example 2 except having not used a silica in example of comparison 2 example 2. As a result, the yield of gamma-butyrolactone was 75.6-mol% to the succinic anhydride of a raw material.

[0033] Reaction and analysis were performed like the example 2 except having set the addition of a silica to 18mg in example 3 example 2. Consequently, the yield of gamma-butyrolactone was 86.1-mol% to the succinic anhydride of a raw material.

[0034] Reaction and analysis were performed like the example 2 except having set the addition of a silica to 72mg in example 4 example 2. Consequently, the yield of gamma-butyrolactone was 82.4-mol% to the succinic anhydride of a raw material.

[0035] Reaction and analysis were performed like the example 2 except having carried out the reuse of the silica 36mg used in the example 1 in example 5 example 2. Consequently, the yield of gamma-butyrolactone was 86.8-mol% to the succinic anhydride of a raw material.

[0036] Reaction and analysis were performed like the example 2 except having made reaction time into 16 hours in example 6 example 2. As a result, the yield of gamma-butyrolactone was 92.0-mol% to the succinic anhydride of a raw material.

[0037]

[Effect of the Invention] according to this invention -- as a raw material -- saturation -- and -- or in hydrogenating a partial saturation dicarboxylic acid anhydride, lactone can be manufactured by high yield by performing a hydrogenation reaction under existence of a ruthenium phosphine compound and silica coexistence.

## CLAIMS

[Claim 1] The manufacturing method of the lactone which is characterized by performing a hydrogenation reaction under silica coexistence in hydrogenating the anhydride of saturation and/or partial saturation dicarboxylic acid under existence of a ruthenium phosphine complex compound.

[Claim 2] The approach of an application for patent given in the 1st term of the range the anhydride of saturation and/or partial saturation dicarboxylic acid is an anhydride of a succinic acid and/or a maleic acid, and lactone is gamma-butyrolactone.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-107654

(43) 公開日 平成6年(1994)4月19日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 307/33				
B 0 1 J 31/24		X 7821-4G		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0		C 0 7 D 307/32	F

審査請求 未請求 請求項の数2(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平4-282203

(22) 出願日 平成4年(1992)9月29日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(71) 出願人 000173762

財団法人相模中央化学研究所

東京都千代田区丸の内1丁目11番1号

(72) 発明者 淵上 高正

神奈川県相模原市南台1-9-2

(72) 発明者 賀 徳華

神奈川県相模原市南台1-9-1

(72) 発明者 若狭 のり子

神奈川県相模原市南橋本3-5-17

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ラクトン類の製造法

(57) 【要約】

【目的】 原料として飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸無水物を水素化するにあたり、比較的温和な条件下、高収率でラクトン類、特にγ-ブチロラク톤を製造する方法を提供する。

【構成】 ルテニウムホスフィン錯体化合物の存在下、飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物を水素化するにあたり、シリカ共存下で水素化反応を行うことを特徴とするラクトン類の製造法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ルテニウムホスフィン錯体化合物の存在下、飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物を水素化するにあたり、シリカ共存下で水素化反応を行うことを特徴とするラクトン類の製造法。

【請求項2】飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物がコハク酸及び／又はマレイン酸の無水物であり、ラクトン類がγ-ブチロラクトンである特許請求の範囲第1項記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はラクトン類の製造法に関するものであり、特にγ-ブチロラクトンの製造法に関する。γ-ブチロラクトンは溶媒やピロリドン類等の合成原料として有用な化合物である。

## 【0002】

【従来の技術】従来、飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物を液相で水素化してラクトン類を製造するための方法に関しては、多くの提案がなされている。

【0003】例えば、触媒として、活性炭に担持したパラジウム触媒を用いる方法（米国特許3,113,138号）、ニッケル系触媒を用いる方法（例えば特公昭43-6947号公報）、コバルト-パラジウム系触媒を用いる方法（例えば特公昭58-29142号公報）が知られている。また、均一系触媒を用いて上記触媒反応を行う例も知られており、例えば米国特許3,957,827号では $RuCl_2(PPh_3)_3$ を用いた水素化反応の例があり、また米国特許4,485,246号には、同様の触媒に有機アミンを共存させることが記載されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、米国特許3,113,138号に開示された活性炭担持パラジウム触媒を用いる方法は、原料として無水コハク酸を使用するとγ-ブチロラクトンが比較的高収率で得られるものの、原料に無水マレイン酸を用いると2段反応を必要とし、触媒を反応中に追加しなければならないといった煩雑な操作上の問題がある。

【0005】ニッケル系触媒、コバルト-パラジウム系触媒を使用する方法は、触媒費が比較的低価という利点はあるものの、反応条件が250℃、100kg/cm<sup>2</sup>Gと極めて苛酷である。そのため環状エーテルの生成や脱炭酸等の副反応が進行し、ラクトン類の選択性は必ずしも満足のいくものではない。

【0006】一方、均一系のルテニウム触媒を用いる場合は、比較的温和な条件下で反応が進行するが、触媒活性が低く、反応に長時間を要してしまう。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、原料として飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸無水物を水素

化するにあたり、比較的温和な条件下、高収率でラクトン類、特にγ-ブチロラクトンを製造する方法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意研究を行った結果、ルテニウム触媒にシリカを共存させることによって水素化触媒活性が向上することを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明はルテニウムホスフィン錯体化合物の存在下、飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物を水素化するにあたり、シリカ共存下で水素化反応を行うことを特徴とするラクトン類の製造法に関するものである。

【0010】以下本発明について詳細に説明する。

【0011】本発明で用いられる原料は、飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物である。具体的には、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水メチルコハク酸、無水グルタル酸等が挙げられる。これらのうち、無水マレイン酸、無水コハク酸がより好ましく、この場合にγ-ブチロラクトンを高収率で得ることができる。

【0012】また、これら原料である飽和または不飽和のジカルボン酸無水物は、水素化生成物が同じであるならばどのような比率で混合されていても良い。

【0013】本発明で用いられる触媒は、ルテニウムホスフィン錯体化合物である。このルテニウムホスフィン錯体化合物としては、例えば、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ヒドリドルテニウム、ジクロロテトラキス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ジクロロジカルボニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、トリカルボニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロヒドリドカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ビス（トリ-n-ブチルホスフィン）トリカルボニルルテニウム等が挙げられ、より好ましくはジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウムである。

【0014】これらのルテニウムホスフィン錯体化合物は、公知の方法によりルテニウムの無機酸塩、有機酸塩またはルテニウム錯体と有機ホスフィン化合物を直接反応させて合成できる。

【0015】ルテニウムの無機酸塩としては、例えば、塩化ルテニウム、臭化ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、硝酸ルテニウム等が挙げられ、有機酸塩としては、例えば、酢酸ルテニウム等が挙げられ、ルテニウム錯体としては、例えば、トリス（アセチルアセトン）ルテニウム、テトラカルボニルルテニウム酸二カリウム、ペンタカルボニルルテニウム、シクロペンタジエニルルテニウム、ジプロモトリカルボニルルテニウム、ドデカカルボニルトリルルテニウム、テトラヒドリドデカカルボニル

テニウム、テトラカルボニルジヒドリドルテニウム、オクタデカルボニルヘキサルテニウム酸ジセシウム、ウンデカルボニルヒドリドトリルテニウム酸テトラフェニルホスホニウム等が挙げられる。

【0016】本発明においてルテニウムホスフィン錯体化合物は、直接有機ホスフィン化合物を加えて反応液中で合成してもよいし、あらかじめ別に合成したものをを用いてもさしつかえない。

【0017】本発明の製造方法においてルテニウムホスフィン錯体化合物を合成する際に用いられる有機ホスフィン化合物としては、トリ-n-ブチルホスフィン、トリ-t-ブチルホスフィン、トリ-n-オクチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類、トリフェニルホスフィン等のトリアリールホスフィン類、ジメチルフェニルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン等のアルキルアリールホスフィン類、1, 1-ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン等の2座ホスフィン類などが挙げられ、これらは1種または2種以上を組み合わせ使用することもできる。

【0018】有機ホスフィン化合物の使用量は、ルテニウムの無機酸塩、有機酸塩又はルテニウム錯体に対して、0.1から1000モル、好ましくは0.5から100モルの範囲で使用される。又、あらかじめ別に合成したルテニウムホスフィン錯体化合物を用いる場合には、必要に応じて有機ホスフィン化合物を添加してもしなくてもよい。有機ホスフィン化合物を添加する場合に

は1000モル以下、好ましくは100モル以下の範囲で使用される。

【0019】本発明において上述したルテニウムホスフィン錯体化合物の使用量は、反応液中の濃度が反応溶液1リットル中のルテニウムとして0.00001から100モル、好ましくは0.001から10モルの範囲がよい。

【0020】本発明で用いられるシリカの形状については特に制限はないが、粉末あるいは顆粒状のものが使用でき、表面積は1から700m<sup>2</sup>/g、好ましくは50

から400m<sup>2</sup>/gの範囲である。シリカの純度については必ずしも高純度のものを用いる必要はなく、アルミナ等の不純物が含まれても何等差し支えなく、純度95%以上、好ましくは97%以上のものが使用される。

【0021】使用するシリカの量は特に限定されないが、原料に対し0.1~200重量%、好ましくは1~100重量%が良い。

【0022】本発明の方法においては、飽和及び/又は不飽和ジカルボン酸の無水物は、好ましくは溶媒に溶解させた後、反応に供する。溶媒としては、水素化反応に

不活性で、且つ原料と反応せず、また、生成物であるラクトン類と反応しないものであれば特に制限はなく、例えば、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、メタノール、エタノール、n-ブタノール、iso-ブタノール、tert-ブタノール、1, 4-ブタンジオール等のアルコール類、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、クメン、ジイソプロピルベンゼン等の芳香族炭化水素、酢酸等の酸性溶媒、γ-ブチロラクトン等のラクトン類、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン等のアミド類、N, N, N, N-テトラメチル尿素、N, N'-ジメチルイミダゾリジオン等の尿素類等が挙げられる。

【0023】溶媒の使用量は、反応温度において原料が溶解する程度であれば、全く限定されない。

【0024】本発明の方法による反応は、加温、水素加圧下で実施される。反応方法に特に制限はなく、シリカを共存させた回分式または半回分式の液相不均一系の反応方法であっても、あるいは、シリカを充填した固定床加圧流通式の反応方法であっても構わない。

【0025】反応温度は、通常50~300℃、好ましくは120~250℃が選ばれる。これ以上高くしても副反応生成物が増加し好ましくない。逆に温度をこれより低くすると反応速度の面で不利になる。また、水素の圧力は、通常10~150kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは15~120kg/cm<sup>2</sup>Gが選ばれる。これ以上の高圧では装置上、経済上で不必要であり、これ以下では反応速度が遅くなり不利になる。

【0026】反応時間は、温度、圧力、触媒量等の設定の仕方あるいは反応方法によって変わるため一概にその範囲を決めることは困難であるが、回分式、半回分式においては通常1時間以上が必要で、好ましくは1~16時間が良い。これ以上長くても構わないが、この範囲内で反応は終了する。これ以下だと高い転化率が得られないことがある。また、連続式反応においては、滞留時間は0.1~10時間で良い。

【0027】

【実施例】以下、本反応を実施例によりさらに詳しく説明するが、本反応はこれら実施例限定されるものではない。

【0028】実施例1

10mlのステンレス製オートクレーブに、無水マレイン酸98mg(1mmol)、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム9.6mg(0.01mmol)、シリカ(富士デビソン(株)製;キャリアクト-10)36mg及びトルエン1mlを仕込み、系内を水素で十分置換した後、50kg/cm<sup>2</sup>Gになるように水素を圧入した。加熱攪拌しながら180℃に昇温し、4時間水素化反応を行った。

【0029】反応終了後、オートクレーブを室温まで冷却し、続いて水をバッチし反応液を取り出した。シリカをろ別し、ろ液をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、 $\gamma$ -ブチロラクトンの収率は原料の無水マレイン酸に対して、75.5mol%であった。

#### 【0030】比較例1

実施例1においてシリカを用いなかったこと以外は実施例1と同様に反応及び分析を行なった。その結果 $\gamma$ -ブチロラクトンの収率は原料の無水マレイン酸に対して、50.7mol%であった。

#### 【0031】実施例2

実施例1において原料として無水コハク酸100mg(1mmol)を用いたこと以外は実施例1と同様にして反応及び分析を行った。その結果 $\gamma$ -ブチロラクトンの収率は原料の無水コハク酸に対して、86.7mol%であった。

#### 【0032】比較例2

実施例2においてシリカを用いなかったこと以外は実施例2と同様に反応及び分析を行なった。その結果 $\gamma$ -ブチロラクトンの収率は原料の無水コハク酸に対して、75.6mol%であった。

#### 【0033】実施例3

実施例2においてシリカの添加量を18mgとしたこと以外は、実施例2と同様にして反応及び分析を行った。

その結果、 $\gamma$ -ブチロラクトンの収率は原料の無水コハク酸に対して、86.1mol%であった。

#### 【0034】実施例4

実施例2においてシリカの添加量を72mgとしたこと以外は、実施例2と同様にして反応及び分析を行った。その結果、 $\gamma$ -ブチロラクトンの収率は原料の無水コハク酸に対して、82.4mol%であった。

#### 【0035】実施例5

実施例2において実施例1で使用したシリカ36mgを再使用したこと以外は、実施例2と同様にして反応及び分析を行った。その結果、 $\gamma$ -ブチロラクトンの収率は原料の無水コハク酸に対して、86.8mol%であった。

#### 【0036】実施例6

実施例2において反応時間を16時間としたこと以外は実施例2と同様に反応及び分析を行なった。その結果 $\gamma$ -ブチロラクトンの収率は原料の無水コハク酸に対して、92.0mol%であった。

#### 【0037】

【発明の効果】本発明によれば、原料として飽和及びまたは不飽和ジカルボン酸無水物を水素化するにあたり、ルテニウムホスフィン化合物の存在下、シリカ共存下で水素化反応を行うことにより、高収率でラクトン類を製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 古賀 一也

三重県四日市市別名6-7-5

(72)発明者 三宅 孝典

三重県四日市市別名3-5-1

(72)発明者 加納 芳明

三重県四日市市みゆきヶ丘2丁目1504-67

(72)発明者 斎藤 寿広

三重県四日市市別名4-14-22